

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 30 848 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 30 848.5  
㉑ Anmeldetag: 10. 7. 1998  
㉒ Offenlegungstag: 13. 1. 2000

㉓ Int. Cl. 7:  
**B 05 D 7/24**  
C 09 D 7/12  
C 09 G 1/00  
C 12 S 9/00  
C 11 D 7/42  
C 11 D 3/386

DE 198 30 848 A 1

㉔ Anmelder:  
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

㉕ Erfinder:  
Hilpert, Reinhold, Dr., 82272 Moorenweis, DE;  
Ritter, Josef, Dr., 80687 München, DE;  
Dannenhauer, Fritz, Dr., 79686 Hasel, DE

㉖ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

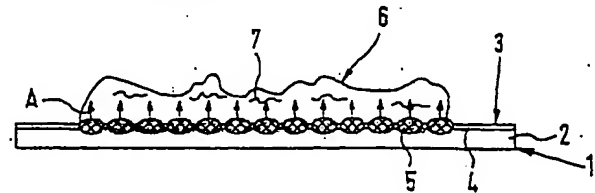
DE	44 33 376 C1
DE	35 22 282 C2
DE	34 43 900 C2
DE	31 05 768 C2
DE	44 31 310 A1
DE	24 38 436 A1
FR	25 62 554 A1
WO	95 02 471 A1

WPIDS Abstract, Ref. 90-317502/42 zu JP 02227465  
A;  
JP 0020227471 A., In: Patent Abstracts of Japan;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉗ Verfahren und Mittel zur Behandlung der Oberflächen von Gebrauchsgegenständen

㉘ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung der Oberflächen (1) von Gebrauchsgegenständen, insbesondere beschichteten Oberflächen. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß ein oder mehrere aktive Enzyme (5) auf die Oberfläche (1) und/oder die Beschichtung (2) aufgebracht und dort immobilisiert werden. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Mittel zur Behandlung der Oberflächen (1) von Gebrauchsgegenständen, welches ein oder mehrere Enzyme (5) enthält, die nach bestimmungsgemäßer Anwendung des Mittels in aktiver Form auf der Oberfläche (1) immobilisiert vorliegen sowie einen Gebrauchsgegenstand, insbesondere ein Fahrzeug, auf dessen Oberfläche (1) ein oder mehrere aktive Enzyme (5) aufgebracht und immobilisiert sind.



DE 198 30 848 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung der Oberflächen von Gebrauchsgegenständen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie ein Mittel zur Behandlung der Oberflächen von Gebrauchsgegenständen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 10.

Verschmutzungen auf Oberflächen von Gebrauchsgegenständen stellen ein ernstzunehmendes Problem dar. Sie werden durch Einwirkungen aus der natürlichen Umgebung hervorgerufen und haften hartnäckig auf der jeweiligen Oberfläche an. Sie können sowohl funktionale als auch ästhetische Beeinträchtigungen darstellen. Dies betrifft insbesondere Fahrzeuge wie Kraftfahrzeuge, Schienenfahrzeuge oder Flugzeuge. Hier sind in erster Linie Insektenverschmutzungen auf der Außenhaut, aber auch die Ablagerung von Vogelexkrementen sowie pflanzliche Verunreinigungen, z. B. Harze, ein Problem. Die Beeinträchtigungen reichen von der Sichtbehinderung durch verschmutzte Scheiben über Materialschäden bei lackierten Oberflächen bis hin zu einer Störung der aerodynamischen Strömungsverhältnisse an den verschmutzten Oberflächen.

Derartige organische Verschmutzungen haften relativ gut auf Oberflächen und sind demzufolge bei Reinigungsprozessen schlecht zu entfernen. Dies hängt damit zusammen, daß die Verschmutzungen Makromoleküle enthalten, die eine gute Haftung auf der Oberfläche bewirken können. Dies trifft insbesondere für Proteine, aber auch für Fette und Kohlehydrate zu.

Verschmutzungen auf Oberflächen von Gebrauchsgegenständen werden im allgemeinen unter Zuhilfenahme von Reinigungsmitteln in automatisierten oder von Hand durchgeführten Reinigungsprozessen entfernt. Die Reinigungsmittel enthalten im allgemeinen oberflächenaktive Substanzen, sogenannte amphiphile Moleküle, als aktive Bestandteile sowie eine Vielzahl weiterer Wirkstoffe.

Abhängig von ihrer Funktion werden Oberflächen von Gebrauchsgegenständen auch häufig unter Einsatz von Pflegemitteln konserviert und optisch und funktional aufgewertet. Ein bekanntes Beispiel sind die Pflegemittel für die Außenhaut von Fahrzeugen, wie z. Bsp. die Lackoberflächen von Kraftfahrzeugen. Diese Pflegemittel basieren im allgemeinen auf verschiedenen Wachsen in wäßriger oder ölgiger Emulsion. Mit ihrer Hilfe können z. Bsp. die lackierten Karosserien von Automobilen für einen bestimmten Zeitraum versiegelt werden. Dabei entsteht eine wasserabweisende Oberfläche, die auch bewirkt, daß normaler Straßenschmutz bei einer Fahrzeugwäsche besser entfernt werden kann. Gegenüber organischen Verschmutzungen wie Insektenverschmutzungen oder pflanzlichen Ablagerungen, insbesondere Harzen, zeigen die herkömmlichen Pflegemittel jedoch nur unzureichende Wirksamkeit.

Es sind auch Oberflächen bekannt, die von vornherein nur schlecht verschmutzbar oder sehr leicht zu reinigen sind. Aus der WO 96/04123 sind z. Bsp. selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen bekannt, welche eine künstliche Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen aufweisen, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen bei 5–200 µm und die Höhe der Erhebungen bei 5–100 µm liegt, wobei zumindest Erhebungen aus hydrophoben Polymeren oder haltbar hydrophobierten Materialien bestehen und nicht durch Wasser oder mit Detergentien versetztes Wasser ablösbar sind. Die selbstreinigenden Effekte dieser Oberflächen beruhen auf einer Kombination von stofflichen Eigenschaften, nämlich ihre Hydrophobizität, und strukturellen Eigenschaften, nämlich die regelmäßige Feinstrukturierung im Mikrometer- oder auch im Sub-Mikrometer-Bereich. Dieses Wirkprinzip wurde aus in der Natur vorkommenden

Beispielen übertragen. Ein solches Beispiel sind die Blatt- und Blütenblattoberflächen verschiedener Pflanzen, wie z. Bsp. Lorosblätter (W. Barlott, C. Neinhuis, *Planta* 202 (1997), S. 1–8).

Eine verschmutzungsvermindernde Wirkung derartiger Oberfläche konnte in der Tat für Verschmutzungen gezeigt werden, die sanft und ohne nennenswerten mechanischen Impuls auf den Oberflächen deponiert werden. Diese verschmutzungsvermindernde Wirkung ist jedoch bei organischen Verschmutzungen, die zudem mit höherer Energie auf der Oberfläche auftreten (wie es bspw. bei Fahrzeugen der Fall ist) zumindest stark reduziert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren und ein Mittel der oben genannten Art bereitzustellen, die es ermöglichen, festhaftende organische Verschmutzungen von Oberflächen von Gebrauchsgegenständen leicht zu entfernen.

Die Lösung besteht in einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie in einem Mittel mit den Merkmalen des Anspruchs 10. Erfindungsgemäß ist also vorgesehen, daß auf einer Oberfläche eines Gebrauchsgegenstandes ein oder mehrere aktive Enzyme aufgebracht und dort immobilisiert werden bzw. daß das Mittel ein oder mehrere Enzyme enthält, welche nach bestimmungsgemäßer Anwendung des Mittels in aktiver Form auf der Oberfläche immobilisiert vorliegen.

Bei Verschmutzungen, die enzymatisch angreifbar sind, wird dadurch die Haftung des Schmutzes auf der Oberfläche deutlich verringert. Der Schmutz wird bei nachfolgenden Reinigungsmaßnahmen erheblich leichter wieder entfernt. Somit wird sowohl die durchschnittliche Dauer der Verschmutzung verringert, wodurch wiederum Folgeschäden wie z. Bsp. Lackschäden vermieden werden können, als auch die Verschmutzung eines Objekts zu einem gegebenen Zeitpunkt insgesamt verringert, was sowohl funktionale als auch ästhetische Verbesserungen nach sich zieht.

Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Enzyme durch kovalente Kopplung oder Adsorption auf der Oberfläche immobilisiert. Die Immobilisierung kann aber auch durch Einschluß in Gelen oder organischen Matrices auf der Oberfläche erfolgen. Ein Beispiel dafür ist das nachträgliche Auftragen einer Lackschicht, z. Bsp. eines Klarlackes, wobei der Lack kovalent bzw. absorptiv immobilisierte Enzyme enthält. Die Immobilisierung kann bereits während der Herstellung des Gebrauchsgegenstandes oder während der Beschichtung, also z. Bsp. während der Lackierung von Fahrzeugkarosserien geschehen. Die Immobilisierung kann aber auch nachträglich durch Auftragen eines enzymhaltigen Mittels erfolgen. Beispiel dafür sind Reinigungs- und Pflegemittel, aber auch nachträglich aufzutragende Klarlacke und dergleichen. Mit enzymhaltigen Mitteln können in vorteilhafter Weise regelmäßig neue Enzyme auf der Oberfläche immobilisiert werden. Dies hat den Vorteil, daß die nachlassende Wirkung von eventuell mit der Zeit desaktivierten Enzymen ausgeglichen werden kann. Auf Oberflächen immobilisierte Enzyme können zwar sehr lange, bis zu mehreren Jahren, aktiv sein (vgl. z. Bsp. Römpf Lexikon Chemie, 10. Auflage 1997, Georg Thieme Verlag Stuttgart, unter den Stichworten "Festphasentechnik" und "Immobilisierung"). Dennoch ist ein Nachlassen der Aktivität nicht auszuschließen. Dies ist insbesondere für die Verwendung auf Fahrzeugen, wo die immobilisierten Enzyme im allgemeinen eher rauen Umgebungsbedingungen (Sonneneinstrahlung, Auswaschung durch Niederschläge, Hitze, Kälte etc.) ausgesetzt sind.

Zur Immobilisierung eignen sich grundsätzlich alle En-

zyme, die organische Materialien abbauen und geeignet sind, in aktiver Form auf einer Oberfläche immobilisiert zu werden. Dazu zählen proteinabbauende Enzyme, sog. Proteasen, fettabbauende Enzyme, sog. Lipasen bzw. Kohlehydrate spaltende Enzyme, sog. Glykosidasen. Diese Enzyme können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Die Klebewirkung bei Insekten beruht in erster Linie auf dem Proteingehalt des Insektenkörpers. Daher sind in diesem Fall proteinabbauende Enzyme am wirksamsten. Andere Verschmutzungen beruhen dagegen eher auf einem signifikanten Gehalt von Kohlehydraten (z. Bsp. Vogelexkremente) und/oder Fetten, so daß in diesen Fällen kohlehydrat- oder fettabbauende Enzyme am wirksamsten sind. Daher ist es von Vorteil, eine Mischung von Enzymen dieser Klassen zur Behandlung der Oberfläche zu verwenden.

Die erfindungsgemäßen Mittel zur Behandlung der Oberflächen können Reinigungsmittel, Pflegemittel, Lacke oder sonstige Schutzschichten sein. Die Reinigungsmittel können Enzyme in wäßriger Lösung oder Suspension enthalten, die nach dem Aufbringen des Reinigungsmittels und dem Abtrocknen auf der Oberfläche in aktiver immobilisierter Form haften bleiben. In Pflegemitteln, z. Bsp. Pflegewachs oder Pflegemilch, sind die Enzyme ebenfalls in Suspension enthalten und werden beim Auftragen des Pflegemittels in einer organischen Matrix, beispielsweise aus Wachs fixiert und in aktiver Form immobilisiert. Ähnliches gilt für das Auftragen von Lacken oder vergleichbaren Schutzschichten.

Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden im folgenden anhand der Ausführungsbeispiele näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäß behandelten Oberfläche mit einer darauf anhaftenden Verschmutzung;

Fig. 2 eine Vergleichsdarstellung einer Oberfläche nach dem Stand der Technik mit darauf anhaftender Verschmutzung;

Fig. 3 eine graphische Darstellung der Ablösbarkeit organischer Verschmutzungen auf erfindungsgemäß behandelten Oberflächen.

Die Fig. 1 und 2 zeigen schematisch im Vergleich das Wirkprinzip der vorliegenden Erfindung gegenüber dem Stand der Technik. Dies wird am Beispiel von auf der Oberfläche von Kraftfahrzeugen haftenden Insekten erläutert. An diesem jedem Autofahrer hinlänglich bekannten Fall läßt sich die Wirkung der vorliegenden Erfindung gegenüber dem Stand der Technik gut erläutern.

Fig. 1 zeigt schematisch das Wirkprinzip der vorliegenden Erfindung, wobei auf einer erfindungsgemäß behandelten Oberfläche 1, die aus der eigentlichen Lackschicht 2 und einer weiteren Schutzschicht 3 besteht, Enzyme 5 immobilisiert sind. Dabei setzt sich die Schutzschicht 3 aus der eigentlichen Matrix 4 und den in der Matrix 4 fixierten Enzymen 5 zusammen. Wenn nun ein Insekt 6 auf einer derartig behandelten Oberfläche 1 haftet bewirkt das in dem Insekt 6 enthaltene Wasser 7, daß sämtliche Enzyme 5 vom Moment des Auftreffens des Insektes 6 an wirksam sind, und zwar entlang der Pfeile A räumlich gesehen über die gesamte Kontaktfläche zwischen dem Körper des Insekts 6 und der Oberfläche 1.

Im Gegensatz dazu ist in Fig. 2 ein Stand der Technik illustriert, bei dem einem Reinigungsmittel 10, wie es z. Bsp. auch von Textilwaschmitteln her bekannt ist, neben Wasser 11 auch Enzyme 12 zugegeben sind. Das Waschmittel 10 wird erst dann aufgetragen, wenn das Insekt 6 auf der Oberfläche 1 haftet. Da die Oberfläche 1 in diesem Fall nicht behandelt ist, können einzelne Enzymmoleküle 5 nur dort an der Oberfläche 1 haften, wo diese nicht von Insekt 6 bedeckt ist. Das bedeutet, daß Enzyme in Waschlösungen nur lokal

begrenzt dort aktiv werden, wo die Waschlösung auch hingelangt. Dies ist durch die Pfeile B angedeutet. Die Enzyme können ferner auch nur zeitlich begrenzt wirksam werden und zwar nur dann, wenn Waschlösung an der jeweiligen Stelle auch vorliegt. Dies kann erheblich nach dem Auftreffen des Insekts 6 auf der Oberfläche 1 der Fall sein.

Die vorliegende Erfindung macht sich zunutze, daß auf Oberflächen immobilisierte Enzyme, abhängig von den Umgebungsbedingungen und den spezifischen Eigenschaften des Enzyms, erstaunlich lange aktiv sein können. Dennoch wird eine Abnahme der Enzymaktivität über die Zeit stattfinden, insbesondere unter den rauen Umgebungsbedingungen, denen z. Bsp. Kraftfahrzeuge im Betrieb ausgesetzt sind. Dazu gehören vor allem die Sonnenbestrahlung, der Wechsel zwischen Nässe und Trockenheit, schnelle Erwärmung und Abkühlung, Auswaschung durch Regen und andere. Es ist daher von Vorteil, nicht nur eine einmalige Beschichtung vorzunehmen. Vielmehr ist es sinnvoll die Belegung der Produktoberfläche mit Enzymaktivität in angemessenen Zeiträumen, z. Bsp. im Rahmen von Wartungs- oder Pflegemaßnahmen zu erneuern, um über die gesamte Gebrauchsdauer eine hinreichende Enzymaktivität zu erreichen.

#### Beispiel 1

##### Anwendung auf lackierten Oberflächen

Ein Aliquot eines Autopflegemittels wurde mit einer unspezifisch wirkenden Protease, nämlich Proteinase K aus *Tritrachium album*, EC 3.4.21.64, ad 1000 tyrosinbildende Einheiten pro Milliliter versetzt und gut verrührt. Als Referenz wurde ein weiterer Teil des gleichen Mittels mit einer dem Gewichtsanteil der Protease im enzymaktivierten Aliquot entsprechenden Menge Rinder Serumalbumin vermischt. Die so vorbereiteten Pflegemittel-Emulsionen wurden jeweils auf ein weiches Zellstofftuch gegeben und gleichmäßig dünn auf gewaschene und getrocknete Autolackoberflächen aufgetragen. Dabei handelte es sich um Prüfbleche mit den Abmessungen von etwa 10 x 15 cm. Nach 15-minütigem Antrocknen wurde der Lack mit einem weichen Baumwolltuch blankpoliert.

Auf die so präparierten Lackflächen wurden mittels eines Teflonstempels Insekten (*Imagines* der Fruchtfliege *Drosophila melanogaster*) aufgequetscht und über Nacht bei Raumtemperatur angetrocknet. Die Lackflächen mit den angetrockneten Insekten wurden dann mit ca. 1 cm Leitungswasser überschichtet und bei ca. 100 upm langsam geschwenkt. Dabei lösten sich die toten Insekten von den mit enzymhaltigem Pflegemittel behandelten Oberflächen signifikant schneller als von den Referenzflächen. Dies ist in Fig. 2 dargestellt. Dabei sind die Mittelwerte der Insektenablösung von der wie beschrieben behandelten Oberfläche grafisch dargestellt. Aufgetragen wurden die Anzahl der am Lack anhaftenden Fliegen gegen die Spüldauer. Es zeigt sich, daß bereits bei einer Spüldauer von 10 Minuten praktisch alle Insekten von der erfindungsgemäß behandelten Oberfläche abgelöst waren, während von der Referenzfläche weniger als die Hälfte der darauf haftenden Insekten abgelöst wurden. Nach einer Spüldauer von 60 Minuten, waren auf der erfindungsgemäß behandelten Oberflächen keine Insekten mehr zu sehen.

#### Beispiel 2

##### Anwendung auf Glas

Die Protease Thermolysin (EC 3.4.24.27), eine Lipase

aus *Candida rugosa* (EC 3.1.1.3) und Pankreatin aus Schweinepankreas (ein Gemisch verschiedener Enzymaktivitäten) wurden getrennt mittels  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan und Glutardialdehyd auf Glasoberflächen kovalent immobilisiert. Das Verfahren ist an sich bekannt. Es wird z. Bsp. von H. H. Weetal in "Methods in ENZYMOLOGY", Vol. XLIV: "Immobilized Enzymes" (K. Mosbach ed.), Academic Press, Orlando, Florida, U. S. A. (1976) beschrieben.

Auf die so vorbehandelten Glasoberflächen wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, Fruchtliegen aufgequetscht und einen Tag bei Raumtemperatur getrocknet.

Anschließend wurden Ablöseversuche durchgeführt, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurden. Während auf den mit Lipase bzw. Pankreatin belegten Oberflächen nach ca. 10 Minuten noch praktisch 100% der aufgetragenen Insekten haften, waren auf der mit Thermolysin belegten Oberfläche nach dieser Zeit bereits mehr als 50% der Insekten abgelöst.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung der Oberflächen (1) von Gebrauchsgegenständen, insbesondere beschichteten Oberflächen (1), dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere aktive Enzyme (5) auf die Oberfläche (1) und/oder auf die Beschichtung (2) aufgebracht und dort immobilisiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Enzyme (5) während der Herstellung des Gebrauchsgegenstandes auf dessen Oberfläche (1) aufgebracht und immobilisiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Enzyme (5) auf eine auf der Oberfläche (1) aufgetragene Beschichtung (2) aufgebracht und dort immobilisiert werden.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Enzyme (5) durch Einschluß in Gelen oder organischen Matrices auf der Oberfläche (1) immobilisiert werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Enzyme (5) während der Beschichtung der Oberfläche (1) des Gebrauchsgegenstandes aufgebracht und immobilisiert werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Enzyme (5) durch kovalente Kopplung auf der Oberfläche (1) bzw. der Beschichtung (2) immobilisiert werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Enzyme (5) durch Adsorption auf der Oberfläche (1) bzw. der Beschichtung (2) immobilisiert werden.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Enzyme (5) wiederholt, insbesondere im Rahmen von Wartungs- oder Pflegemaßnahmen, auf die Oberfläche aufgebracht und dort immobilisiert werden.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Proteasen und/oder Lipasen und/oder Glykosidasen einzeln oder im Gemisch verwendet werden.
10. Mittel zur Behandlung der Oberflächen von Gebrauchsgegenständen, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Mittel ein oder mehrere Enzyme (5) enthält, welche nach bestimmungsgemäßer Anwendung des Mittels in aktiver Form auf der Oberfläche (1) immobilisiert vorliegen.
11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet,

daß es sich um Pflegemittel und/oder Mittel zur Wartung und/oder Mittel zum Schutz der Oberflächen (1) handelt.

12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um einen Pflegebalsam, eine Pflegemilch, ein Wachspräparat oder einen Lack, insbesondere einen Klarlack, handelt.

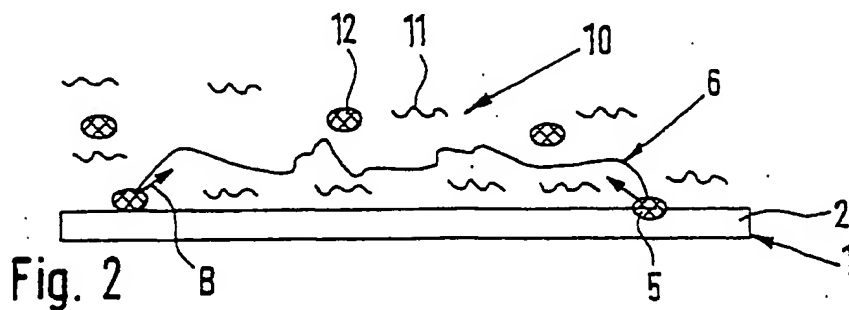
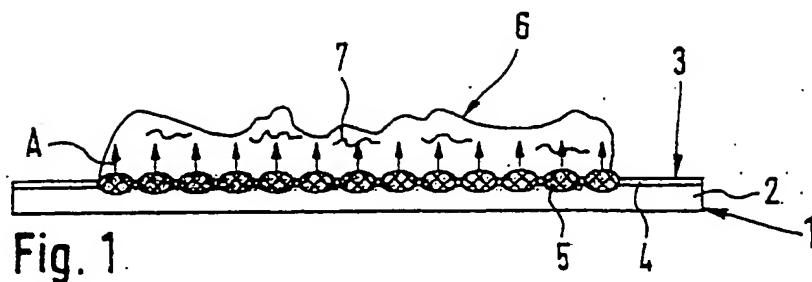
13. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9 bzw. des Mittels nach einem der Ansprüche 10 bis 12 zur Behandlung von Oberflächen (1) von Fahrzeugen, insbesondere Kraftfahrzeugen, Bahnfahrzeugen und Flugzeugen.

14. Gebrauchsgegenstand, insbesondere Fahrzeug, dadurch gekennzeichnet, daß auf seiner Oberfläche (1) ein oder mehrere aktive Enzyme (5) aufgebracht und immobilisiert sind.

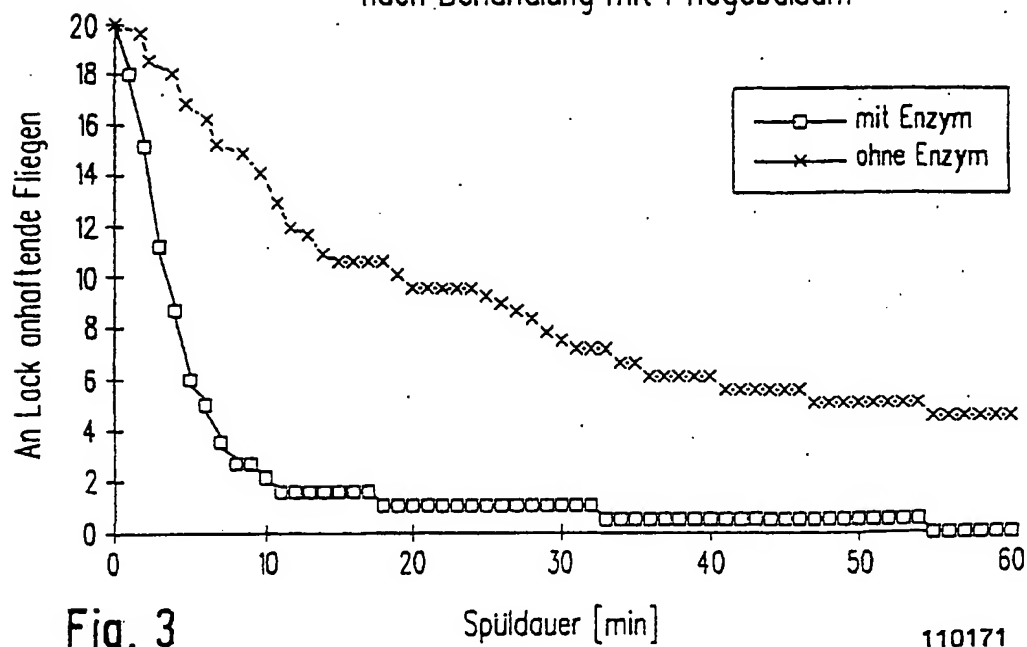
15. Gebrauchsgegenstand, insbesondere Fahrzeug, dadurch gekennzeichnet, daß er nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 erhältlich ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leersseite -



Mittelwerte der Fruchtfliegenablösung von Lackoberflächen  
nach Behandlung mit Pflegebalsam



110171

Patent Application No. DE 198 30 848 A 1  
(Offenlegungsschrift)

---

Translated from German by the Ralph McElroy Co., Custom Division  
P. O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 862-76108

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY  
GERMAN PATENT OFFICE  
OFFENLEGUNGSSCHRIFT  
PATENT APPLICATION NO. DE 198 30 848 A 1

Int. Cl. <sup>7</sup> :	B 05 D 7/24 C 09 D 7/12 C 09 G 1/00 C 12 S 9/00 C 11 D 7/42 C 11 D 3/386
Filing No.:	198 30 848:5
Filing Date:	July 10, 1998
Laid-open Date:	January 13, 2000

A METHOD AND AGENT FOR TREATING THE SURFACES OF UTILITY OBJECTS

Inventors:	Dr. Reinhold Hilpert 82272 Moorenweis, DE  Dr. Josef Ritter 80687 Munich, DE  Dr. Fritz Dennenhauer 79686 Hasel, DE
Applicant:	Daimler Chrysler AG 70567 Stuttgart, DE
References Cited:	DE 44 33 376 C1 DE 35 22 282 C2 DE 34 43 900 C2 DE 31 05 768 C2 DE 44 31 310 A1 DE 24 38 436 A1 FR 25 62 554 A1 WO 95 02 471 A1



WPIDS Abstract,  
Ref. 90-317502/ 42  
of JP 02227465 A;  
JP 0020227471 A., In: Patent  
Abstracts of Japan;

This invention concerns a method for treating the surfaces (1) of utility objects, especially coated surfaces.

In accordance with the invention, one or more active enzymes (5) are applied to a surface (1) and/or coating (2) and immobilized there. This invention additionally concerns an agent for treating the surfaces (1) of utility objects, which contains one or more enzymes (5), which are immobilized in active form on the surface (1) when the agent is used as intended, as well as a utility object, in particular a vehicle, on the surface (1) of which one or more active enzymes (5) are applied and immobilized.

#### Description

This invention concerns a method for treating the surfaces of utility objects, according to the generic part of Claim 1, as well as an agent for treating the surfaces of utility objects, according to the generic part of Claim 10.

Various kinds of dirt on the surfaces of utility objects represent a serious problem. They come from the natural environment and stick stubbornly to the relevant surface. They can represent both functional as well as esthetic problems. This concerns, in particular, vehicles such as automobiles, railway cars or aircraft. ~~Mainly insect remains on the outer skin, but also bird droppings and contaminants from plants, such as resins, are a problem here.~~ The adverse effects range from restricted visibility through dirty windshields to material damage in the case of painted surfaces, all the way up to interference with aerodynamic streamlining ratios on dirty surfaces.

Organic soils of this kind adhere relatively well to surfaces and are difficult to remove in cleaning processes. This is connected with the fact that the soils contain macromolecules that can bring about good adhesion to a surface. This is particularly true for proteins, but is also true for fats and carbohydrates.

Soil on the surfaces of utility objects are generally removed with the aid of cleaning agents in automated or manual washing processes. The cleaning agents generally contain surface active substances, the so-called amphiphilic molecules, as active components, as well as a large number of other substances.

Depending on their function, the surfaces of utility objects are frequently also protected and upgraded optically and functionally through the use of surface care agents. A well known example consists of the agents used for care of the outer skin of vehicles, such as the painted surfaces of automobiles. These care agents are generally based on various waxes in aqueous or oil emulsions. They can be used, for example, to seal the painted chassis of automobiles for a certain length of time. This results in a water repellent surface that also has the effect that normal road soil can be removed more easily in a car wash. However, the traditional care agents have only insufficient efficacy toward organic soils, like insect soils or plant deposits, especially resins.

There are also known surfaces that are difficult to get dirty or are very easy to clean. For example, self cleaning surfaces of objects that have an artificial surface structure of ridges and valleys are known from WO 96/04123, where the distance between the ridges is 5-200  $\mu\text{m}$  and their height is 5-100  $\mu\text{m}$ , and where at least the ridges consist of hydrophobic polymers or materials with long term hydrophobicity and are not removable by water or water mixed with detergents. The self cleaning effects of these surfaces derive from a combination of material properties, namely their hydrophobicity, and structural properties, namely the regular fine structure in the micrometer and even the submicrometer range. This principle of action was copied from examples that exist in nature. One such example can be seen in the leaf and petal surfaces of various plants, for example lotus leaves (W. Barlott, C. Neimhuis, *Planta* 202 (1997) p.p. 1-8).

The antisoiling effect of surfaces of this kind could in fact be indicated for soils that are deposited gently and without significant mechanical momentum onto the surfaces. However, this antisoiling effect highly reduced in the case of organic soils that additionally strike the surface with higher energy (as is the case for example, with vehicles).

For this reason, the task of this invention is to make available a method and an agent of the kind mentioned above that enables firmly adhering organic soils to be easily removed from the surfaces of utility objects.

The solution lies in a method with the characteristics of Claim 1 as well as in an agent with the characteristics of Claim 10. Thus, in accordance with the invention it is provided that one or more active enzymes are applied to the surface of a utility object and are immobilized there, or that the agent contains one or more enzymes that are immobilized in active form on the surface when the agent is used as intended.

In the case of soils that can be enzymatically attacked, the adhesion of the soil to the surface is clearly reduced by this. The soil is removed considerably more easily in subsequent washing operations. Thus, the average lifetime of the soil is reduced, so that consequential damage such as paint damage can be avoided, and also the soiling of an object up to a given

point in time as a whole can be reduced, which brings both functional as well as esthetic improvements.

Additional further embodiments follow from the dependent claims. In a preferred embodiment of this invention, the enzymes are immobilized by covalent bonding or adsorption on the surface. However, immobilization can also take place by incorporation into gels or organic matrices on the surface. One example of this is the subsequent application of a paint layer, for example a clear lacquer, where the paint contains enzymes covalently or absorptively immobilized. The immobilization can take place during the manufacture of the utility vehicle or during the coating, thus, for example, during the painting of vehicle chassis. However, the immobilization can also take place later by the application of an enzyme-containing agent. Examples of this are washing or care agents, as well as clear lacquers and the like that are to be applied subsequently. With enzyme-containing agents new enzymes can be regularly immobilized on the surface in an advantageous way. This has the advantage that the declining effect of enzymes that may become deactivated with time can be compensated. Enzymes immobilized on surfaces can remain active for a very long time, up to several years (see, for example, Rompp Lexikon Chemie, 10<sup>th</sup> Edition, 1997, Georg Thieme Verlag Stuttgart, under the headings "Solid Phase Technology" and "Immobilization"). Nevertheless, a decrease of activity cannot be avoided. This is especially true for use on vehicles, where the immobilized enzymes are generally exposed to rather severe environmental conditions (solar radiation, erosion due to precipitation, heat, cold, etc.).

Basically all enzymes that degrade organic materials and are suitable for being immobilized in active form on a surface are suitable for immobilization. These include protein degrading enzymes, the so-called proteases, fat degrading enzymes, the so-called lipases, or carbohydrate cleaving enzymes, the so-called glycosidases. These enzymes can be used by themselves or in a mixture. The sticking effect in the case of insects derives, first of all, from the protein content of the insect body. For this reason, protein degrading enzymes are the most important in this case. On the other hand, other soilings derive more from a significant content of carbohydrates (for example bird droppings) and/or fats, so that in these cases, carbohydrate or fat degrading enzymes are the most important. For this reason, it is advantageous to use a mixture of enzymes of these classes for treatment of the surface.

The agents for surface treatment in accordance with the invention can be cleaning agents, care agents, paints or other protective layers. The cleaning agents can contain enzymes in an aqueous solution or suspension that continues to adhere to the surface in an active immobilized form after the cleaning agent has been applied to the surface and allowed to dry. In care agents, for example waxes and rinses, the enzymes are likewise contained in a suspension, and when the

care agent is applied, are fixed in an organic matrix, for example wax, and immobilized in active form. The same thing is true for the application of paints or comparable protective coatings.

Embodiments of this invention are described in more detail below by means of embodiment examples.

Figure 1 shows a schematic representation of a surface treated in accordance with the invention with soil adhering to it;

Figure 2 shows a comparison drawing of a surface according to the prior art with soil adhering to it;

Figure 3 shows a graphic representation of the release of organic soils from surfaces treated in accordance with the invention.

Figures 1 and 2 schematically show a comparison of the principle of action of this invention compared to the prior art. This comparison is illustrated on the example of insects adhering to the surface of an automobile. The action of this invention compared to the prior art can be readily illustrated in this example, which is familiar to every driver.

Figure 1 schematically shows the principle of action of this invention, where enzymes 5 are immobilized on a surface 1 treated in accordance with the invention, which consists of the actual paint coating 2 and an additional protective coating 3. Here the protective coating 3 is composed of the actual matrix 4 and the enzymes 5 that are fixed in the matrix 4. If an insect 6 now sticks to a surface 1 treated in this way, the water 7 contained in the insect 6 causes all of the enzymes 5 to become effective from the moment that the insect 6 hits the surface, namely over the entire area of contact between the body of the insect 6 and the surface 1, looking three dimensionally along arrow A.

In contrast, Figure 2 illustrates a prior state of the art, in which enzymes 12 are added in addition to water 11 to a washing agent 10, as is also known, for example, from textile detergents. The washing agent 10 is not used until the insect 6 has adhered to the surface 1. Since the surface 1 is not treated in this case, individual enzyme molecules 5 can only adhere to surface 1 where it is not covered by insect 6. This means that the activity of the enzymes in the washing solutions is limited to where the washing solution manages to penetrate. This is indicated by arrow B. In addition, the enzymes can only be effective for a limited period of time, namely while the washing solution is present on the relative site. This may largely be the case after the insect 6 has hit the surface 1.

This invention makes good use of the fact that enzymes immobilized on the surface, depending on environmental conditions and the specific properties of the enzyme, can be active for a surprisingly long time. Nevertheless, a decrease of the enzyme activity takes place over time, especially under the harsh conditions of the environment to which automobiles, for example, are exposed during use. These include, above all, solar radiation, the alternation of wet

and dry, rapid heating and cooling, erosion by rain and others. For this reason, it is advantageous not to provide for just one coating. Rather, it is a good idea to renew the coating of the product surface with enzyme activity at appropriate periods of time, for example as part of maintenance or vehicle care measures in order to reach a sufficient enzyme activity over the entire time of use.

### Example 1

#### Application on Painted Surfaces

An aliquot of a car care agent was mixed with a nonspecifically acting protein, specifically proteinase K from *Tritirachium albumin*, EC 3.4.21.64, to 1000 tyrosine forming units per milliliter and thoroughly stirred. As a reference, another part of the same agent was mixed with a quantity with bovine serum albumin corresponding to the amount by weight of the protease in the enzyme activated aliquot. The car care agent emulsions prepared in this way were, in each case, applied to a soft paper towel and applied in a uniform thin layer to washed and dried, painted automobile surfaces. These were test sheets measuring about 10 x 15 cm. After 15 minutes of drying, the paint was dry polished with a soft cotton towel.

Insects (imagoes of the fruit fly *Drosophila melanogaster*) were crushed onto the thus prepared painted surfaces using a Teflon ram and left to dry overnight at room temperature. The painted surfaces with the dried-on insects were then covered with about 1 cm tap water and slowly rotated at about 100 rpm. As this occurred, the dead insects separated from the surfaces treated with the enzyme-containing care agent significantly faster than from the reference surfaces. This is represented in Figure 2 [sic; Figure 3]. Here, the average values of the insect release from the surface treated as described is shown graphically. The number of flies adhering to the paint was plotted against the rinse time. It turns out that at a rinse time of only 10 minutes, practically all of the insects had been released from the surface treated in accordance with the invention, while fewer than half of the adhering insects had been released from the reference surface. After a rinse time of 60 minutes, no more insects could be seen on the surfaces treated in accordance with the invention.

### Example 2

#### Application to Glass

The protease thermolysin (ED 3.4.24.27), a lipase from *Candida rugosa* (EC 3.1.1.3) and pancreatine from porcine pancreas (a mixture of various enzyme activities) were covalently immobilized separately on glass surfaces by means of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane and glutaric dialdehyde. The method is substantially known. It is described, for example, by H. H. Weetal in "Methods in Enzymology," Vol., XLIV: "Immobilized Enzymes" (K. Mosbach editors.), Academic Press, Orlando, Florida, U.S.A. (1976).

Fruit flies were crushed onto the treated glass surfaces as described in Example 1 and dried for one day at room temperature.

Then, release tests were carried out as described in Example 1. While practically 100% of the insects still adhered to the surfaces treated with lipase or pancreatine after about 10 minutes, more than 50% of the insects had separated from the surfaces treated with thermolysin after this time.

### Claims

1. A method for treating the surfaces (1) of utility objects, in particular coated surfaces (1), which is characterized by the fact that one or more active enzymes (5) are applied to the surface (1) and/or to the coating (2) and are immobilized there.
2. A method as in Claim 1, which is characterized by the fact that the enzymes (5) are applied and immobilized on the surfaces (1) of the utility object during its manufacture.
3. A method as in Claim 1, which is characterized by the fact that the enzymes (5) are applied to a coating (2) that is applied to the surface (1) and immobilized there.
4. A method as in Claim 2, which is characterized by the fact that the enzymes (5) are immobilized on the surface (1) by incorporation into gels or organic matrices.
5. A method as in one of Claims 2 or 3, which is characterized by the fact that the enzymes (5) are applied and immobilized while coating the surface (1) of the utility object.
6. A method as one of the preceding claims, which is characterized by the fact that the enzymes (5) are immobilized on the surface (1) or the coating (2) by covalent bonding.
7. A method as in one of Claims 1 to 4, which is characterized by the fact that the enzymes (5) are immobilized by adsorption onto the surface (1) or the coating (2).
8. A method as in one of the preceding claims, which is characterized by the fact that the enzymes (5) are repeatedly, especially as part of maintenance or care processes, applied to the surface and immobilized there.
9. A method as in one of the preceding claims, which is characterized by the fact that one or more proteases and/or lipases and/or glycosidases are used individually or in a mixture.
10. An agent for treating the surfaces of utility objects, in particular for conducting the method as in one of Claims 1 to 9, which is characterized by the fact that this agent contains one or more enzymes (5), which are in immobilized active form on the surface (1) after using the agent according to directions.
11. An agent as in Claim 10, which is characterized by the fact that these are care agents and/or agents for maintenance and/or agents for protecting of the surfaces (1).
12. An agent as in Claim 11, which is characterized by the fact that it is a care balm, a care rinse, a wax preparation or a paint, especially a clear lacquer.

13. The use of the method as in one of Claims 1 to 9 or the agents as in one of Claims 10 to 12 for treatment of the surfaces (1) of vehicles, especially automobiles, railway cars and aircraft.

14. A utility object, in particular a vehicle, which is characterized by the fact that one or more active enzymes (5) are applied and immobilized on its surface (1).

15. A utility object, in particular a vehicle, which is characterized by the fact that it is obtainable by a method in accordance with one of Claims 1 to 9.

1 Page of Drawings Affixed

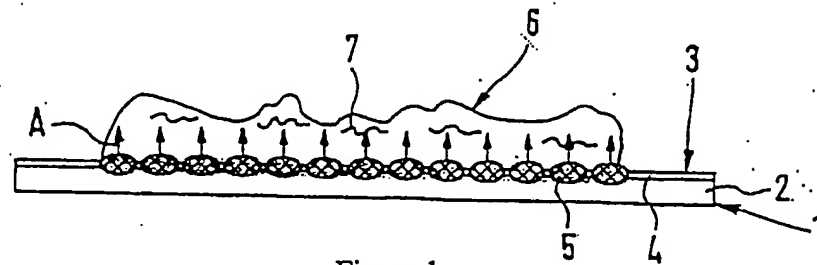


Figure 1

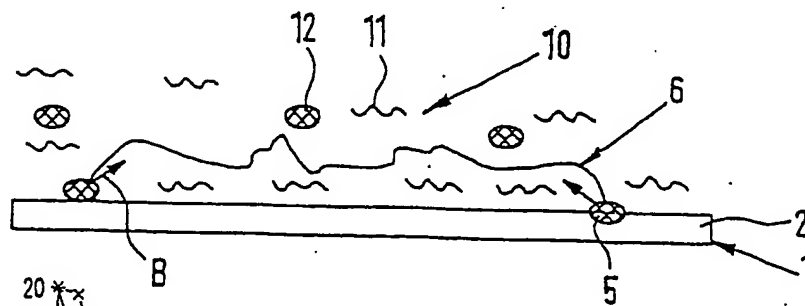


Figure 2

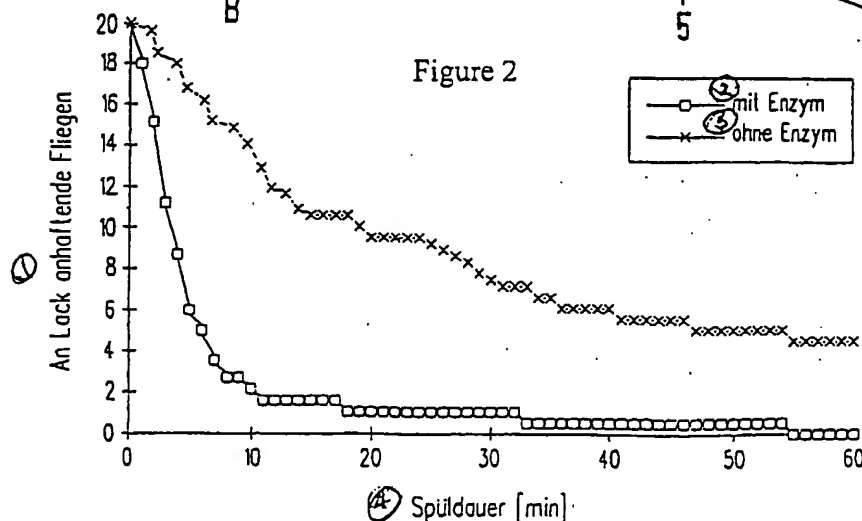


Figure 3. Average values of fruit fly release from painted surface after treatment with care balm

Key: 1 Flies adhering to paint  
2 With enzyme  
3 Without enzyme  
4 Rinse time